

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-146565

(43)Date of publication of application : 29.05.2001

(51)Int.Cl. C09D151/06
C08L 23/00
C09D 5/00

(21)Application number : 11-329589

(71)Applicant : NIPPON PAPER INDUSTRIES CO LTD

(22)Date of filing : 19.11.1999

(72)Inventor : UEDA TAKAAKI
ONODERA ISAO
URATA KEIJI

(54) BINDER RESIN COMPOSITION FOR BASE COAT AND ITS PRODUCTION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a base coat resin composition which exhibits excellent adhesion to molded products of various synthetic resins, and furthermore, has good interlaminar adhesion to a top coat and improved weatherability by graft copolymerization of a radically polymerizable unsaturated substance and a radically polymerizable substance having a functional group.

SOLUTION: This binder resin composition is obtained by graft copolymerization of a radically polymerizable unsaturated substance and a radically polymerizable unsaturated substance having a functional group onto an amorphous polyolefin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-146565

(P2001-146565A)

(43) 公開日 平成13年5月29日 (2001. 5. 29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコート* (参考)
C 0 9 D 151/06		C 0 9 D 151/06	4 J 0 0 2
C 0 8 L 23/00		C 0 8 L 23/00	4 J 0 3 8
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	D

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平11-329589	(71) 出願人	000183484 日本製紙株式会社 東京都北区王子1丁目4番1号
(22) 出願日	平成11年11月19日 (1999. 11. 19)	(72) 発明者	上田 隆明 山口県岩国市飯田町2-8-1 日本製紙株式会社化成成品開発研究所内
		(72) 発明者	小野寺 勇雄 山口県岩国市飯田町2-8-1 日本製紙株式会社化成成品開発研究所内
		(74) 代理人	100063484 弁理士 箕浦 清

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ベースコート用バインダー樹脂組成物及びその製法

(57) 【要約】

【課題】 各種合成樹脂成型物に対し優れた付着性を示し、更にはトップコートとの層間付着性の良好なベースコート樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 非晶性ポリオレフィンにラジカル重合性不飽和物及び官能基を有するラジカル重合性不飽和物の混合物をグラフト共重合して得られるバインダー樹脂組成物。

【効果】 ラジカル重合性不飽和物及び官能基を有するラジカル重合性不飽和物をグラフト共重合することによりトップコートとの層間付着性の良好で耐候性が向上する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 デカリン中135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.1～2.0dl/gである非晶性ポリオレフィンに、ラジカル重合性不飽和物の1種または2種以上とカルボキシル基、酸無水物基、水酸基又はグリシジル基を官能基に持つラジカル重合性不飽和物の1種または2種以上とを、該非晶性ポリオレフィンに対し40～400重量%グラフト共重合して得られるグラフト共重合物の1種または2種以上からなるベースコート用バインダー樹脂組成物。

【請求項2】 前記グラフト共重合物において、官能基を有するラジカル重合性不飽和物が2～20重量%グラフト共重合された請求項1記載のベースコート用バインダー樹脂組成物。

【請求項3】 非晶性ポリオレフィンが、非晶性ポリプロピレン及び／又はプロピレン成分が30～95モル%、炭素数2又は4～6の α -オレフィン成分が5～70モル%からなるプロピレン- α -オレフィン共重合体及び／又はプロピレン成分が30～90モル%、ブテン成分が10～75モル%、エチレン成分が5～30モル%からなるプロピレン-ブテン-エチレン三元共重合体である、請求項1又は2記載のベースコート用バインダー樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1におけるグラフト共重合物がカルボキシル基又は酸無水物基を官能基に持つラジカル重合性不飽和物を用いたグラフト共重合物(A)と水酸基を官能基に持つラジカル重合性不飽和物を用いたグラフト共重合物(B)とを重量比(A)/(B)=10/90～90/10の割合で混合したものであるベースコート用バインダー樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1におけるグラフト共重合物がカルボキシル基又は酸無水物基を官能基に持つラジカル重合性不飽和物を用いたグラフト共重合物(A)と水酸基を官能基に持つラジカル重合性不飽和物を用いたグラフト共重合物(B)とグリシジル基を官能基に持つラジカル重合性不飽和物を用いたグラフト共重合物(C)とを重量比(A)/(B)/(C)=10～80/10～80/10～80の割合で混合したものであるベースコート用バインダー樹脂組成物。

【請求項6】 デカリン中135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.1～2.0dl/gである非晶性ポリオレフィンに、ラジカル重合性不飽和物の1種または2種以上とカルボキシル基、酸無水物基、水酸基又はグリシジル基を官能基に持つラジカル重合性不飽和物の1種または2種以上とを、該非晶性ポリオレフィンに対し40～400重量%グラフト共重合することを特徴とするベースコート用バインダー樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種プラスチック

の保護、美粧および接着を目的として用いられる塗料用樹脂組成物に関し、更に詳しくは、ポリオレフィン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂等、各種合成樹脂成形物に対し優れた付着性を有し、更にトップコート塗膜との層間付着性の優れたベースコート樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチックは、高生産性でデザインの自由度が広く、軽量、防錆、耐衝撃性等多くの利点があるため、近年、自動車部品、電気部品、建築資材等の材料として多く用いられている。とりわけポリオレフィン系樹脂は、価格が安く成形性、耐薬品性、耐熱性、耐水性、良好な電気特性など、多くの優れた性質を有するため、工業材料として広範囲に使用されており、将来その需要の伸びが最も期待されている材料の一つである。

【0003】しかしながらポリオレフィン系樹脂は、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂等、極性を有する合成樹脂と異なり、非極性でかつ結晶性のため、塗装や接着が困難であると言う欠点を有する。

【0004】従来より自動車、二輪車等を使用されるポリオレフィンの塗装は前処理として表面をプラズマ処理やガス炎処理し活性化し、更に塩素化ポリオレフィンを主体としたプライマー塗装を行い、次いで着色顔料を配合してなるソリッドカラー塗料もしくはメタリック顔料を配合してなるメタリック塗料(ベースコート)を塗装して仕上げている。また、塗装面の平滑性、鮮映性、耐候性をもたせるためにアクリル樹脂、メラミン樹脂または2液硬化型樹脂組成物の塗料(トップコート)の塗装が行われている。

【0005】ここに使用されるプライマーには、例えば特開昭57-36128号公報、特公昭63-36624号公報に自動車のポリプロピレンバンパー塗装用に塩素化変性ポリオレフィンを主成分としたプライマー組成物が開示されているが、これら塩素化物からなるプライマーはポリオレフィンに対する付着性は優れるものも耐候性や耐ガソリン性に劣るという欠点を有しておりその用途は限られていた。

【0006】また、特公昭62-21027号公報には、プロピレン- α -オレフィン共重合体をマレイン酸変性した表面処理剤が提案されている。しかしポリオレフィンにマレイン酸を導入しただけのプライマー組成物では、付着性、耐候性、耐溶剤性はあるが、スプレー性、溶解性、他樹脂との相溶性が悪いという欠点を有していた。

【0007】この様な、ポリオレフィン樹脂の塗装における前処理及びプライマー処理工程は、他の樹脂に比べ工程数が増えるため生産性が悪いといった欠点を有している。このような背景から、前処理及びプライマー塗装工程の削減が検討されている。

【0008】これまで、プライマーレスのワンコート仕上げ用の被覆用組成物として、特開昭58-71966号公報に見られるような、アクリル系単量体と塩素化ポリオレフィンとを共重合して得られる被覆用組成物や、特開昭59-27968号公報に見られるような、水酸基を有するアクリル系単量体等と塩素化ポリオレフィンを共重合させた、塩素化ポリオレフィン変性水酸基含有アクリル共重合体とイソシアネート化合物を必須成分として成る塗料組成物や、特開昭62-95372号公報に見られるような、塩素化ポリオレフィンと液状ゴムの存在下で、水酸基を有するアクリル系単量体等と共重合した水酸基含有アクリル変性塩素化ポリオレフィンおよびイソシアネート化合物を主成分として成る接着剤樹脂組成物などが提案されている。しかしこれらの樹脂組成物をベースコート樹脂として使用しても耐候性が悪く、トップコートとの層間付着性が劣るなど塗膜物性は十分とはいえない。

【0009】塩素を含有しない組成物として、特開昭62-280266号公報、特開昭62-283134号公報には、マレイン酸をグラフト重合したエチレン-プロピレン共重合体と官能基モノマーおよびラジカル重合性不飽和モノマーを共重合した樹脂組成物と、架橋剤より成るプラスチックプライマーが提案されている。しかし、この方法によれば、高濃度で共重合反応を行った場合、反応中にゲル化する恐れがあるため、非常に希薄な濃度で反応を行う必要がある。このためポリオレフィンへのグラフト効率は非常に低く、ラジカル重合性不飽和モノマーのホモポリマーが多量に生じ、均一な溶液が得られにくくワンコート塗料樹脂としての使用は困難である。また、自動車のポリプロピレン塗装では耐候性や耐ガソリン性が要求されるが、塩素を含有していないため耐候性には優れるものの本来ガソリンに対して耐性の劣るポリオレフィンを原料に用いているため上記変性物の耐ガソリン性は十分ではない。

【0010】また、これらの樹脂組成物をベースコート樹脂として使用した場合、トップコートとの層間付着性が劣るなど塗膜物性は十分とはいえない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明者等は、特開平5-194927号公報、及び特開平5-320277号公報において、プロピレン- α -オレフィン共重合体とラジカル重合性不飽和モノマーを共重合したバインダー樹脂組成物を提案したが、これらのバインダー樹脂組成物は基材との付着性、耐候性においては良好であるが、トップコート樹脂との層間付着性においてまだ不十分であった。本発明の目的はプライマー機能を有し、トップコートとの層間付着性等を改良したベースコート用樹脂組成物を提供するものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明者らは鋭意

検討した結果、デカリン中135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.1~2.0 dl/gである非晶性ポリオレフィンに、ラジカル重合性不飽和物の1種または2種以上とカルボキシル基又は酸無水物基又は水酸基又はグリシジル基を官能基に持つラジカル重合性不飽和物の1種または2種以上とを、該非晶性ポリオレフィンに対し40~400重量%グラフト共重合して得られるグラフト共重合物の1種または2種以上からなるベースコート用バインダー樹脂組成物が、上記課題を解決することを見出した。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる非晶性ポリオレフィン、非晶性ポリプロピレン（アタクチックポリプロピレン）やプロピレンを主体としてこれに炭素数2又は4~6の α -オレフィンをランダム共重合したプロピレン- α -オレフィン共重合体で、炭素数2又は4~6の α -オレフィン成分としては例えば、エチレン、1-ブテン、1-ヘブテン、1-オクテン、1-ヘキセン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテンなどの α -オレフィンを例示することが出来る。又、プロピレン、ブテン、エチレンの各成分からなるプロピレン-ブテン-エチレン三元共重合体も使用できる。

【0014】プロピレン- α -オレフィン共重合体におけるプロピレン成分は30~95モル%であり、好ましくは40~90モル%である。又、炭素数2又は4~6の α -オレフィン成分の含有量は5~70モル%であり、好ましくは10~60モル%である。プロピレン成分の範囲がこれ以外のものでは、ポリオレフィン基材への付着性が低下したり、溶剤への溶解性が低下してラジカル重合性不飽和物のグラフト化が行えない。

【0015】プロピレン-ブテン-エチレン三元共重合体におけるプロピレン成分は30~90モル%、ブテン成分は10~75モル%、エチレン成分は5~30モル%が好ましく、これ以外の成分割合では上記と同様な理由で好ましくない。

【0016】又、この非晶性ポリオレフィン類のデカリン中135℃で測定された極限粘度 $[\eta]$ は、0.1~2.0 dl/gの範囲にあるものが使用でき、好ましくは0.2~1.0 dl/gである。この範囲以外のものは塗膜にしたときの凝集力が低かったり、溶剤への溶解性が低下してラジカル重合性不飽和物のグラフト化が行えない等の理由で好ましくない。

【0017】本発明でグラフト共重合に用いられる官能基を有するラジカル重合性不飽和物としては、水酸基、カルボキシル基又は酸無水物基、グリシジル基などから選ばれた官能基を有するラジカル重合性不飽和物で、以下に例示するものが挙げられる。

【0018】水酸基含有ラジカル重合性不飽和物としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2

ーヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

【0019】カルボキシル基又は酸無水物基を含有したラジカル重合性不飽和物としては、例えば、（メタ）アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸、（無水）マレイン酸、フマル酸、（無水）イタコン酸、（無水）シトラコン酸、（無水）アリルコハク酸、メサコン酸、（無水）グルタコ酸、（無水）ナジック酸、（無水）メチルナジック酸、（無水）テトラヒドロフタル酸、（無水）メチルヘキサヒドロフタル酸、（無水）アコニット酸、などの α 、 β -不飽和カルボン酸などが挙げられる。

【0020】グリシジル基を含有したラジカル重合性不飽和物としては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル等があげられる。

【0021】本発明のグラフト共重合物には、上記官能基を有するラジカル重合性不飽和物が2～20重量%グラフト共重合されているのが好ましい。2重量%未満だとトップコートとの層間付着性が十分ではなく、また顔料分散性等が劣り塗料とした場合十分な性能が得られない。20重量%を超えると塗料としての貯蔵安定性が悪くなり、塗装した塗膜の耐湿性も悪くなる。

【0022】本発明に用いるラジカル重合性不飽和物としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、スチレン、酢酸ビニル、（メタ）アクリルニトリル、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートをカプロラクトン類でエステル化した（ポリ）カプロラクトン変性（メタ）アクリレート、スチレンなどが挙げられる。

【0023】ラジカル重合性不飽和物と官能基を有するラジカル重合性不飽和物の混合物は、非晶性ポリオレフィンに対し40～400重量%グラフト共重合されているのが好ましい。40重量%未満だと溶剤への溶解性や顔料分散性、他樹脂との相溶性が劣り、塗料とした場合十分な性能が得られない。400重量%を超えるとポリオレフィンに対する付着性が悪くなる。

【0024】非晶性ポリオレフィンと、ラジカル重合性不飽和物及び官能基を有するラジカル重合性不飽和物の混合物を共重合反応する方法は、溶液重合が最も適している。使用する溶剤は、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤等が使用できる。

【0025】グラフト共重合の方法は、非晶性ポリオレフィンをトルエンやキシレン等の溶剤で適当に希釈した後加温し、ラジカル重合開始剤を添加し、前述のラジカル重合性不飽和物及び官能基を有するラジカル重合性不

飽和物の混合物を徐々に加えながら反応することを基本プロセスとする。この時、カルボキシル基又は酸無水物基、水酸基、グリシジル基等の官能基を有するラジカル重合性不飽和物を共存させて反応すると官能基同士が反応しゲル化する恐れがあるため、別々に反応し、官能基がカルボキシル基又は酸無水物基であるグラフト共重合物（A）、官能基が水酸基であるグラフト共重合物（B）、官能基がグリシジル基であるグラフト共重合物（C）をそれぞれ合成した後、（A）、（B）、（C）を混合する方法が好ましい。

【0026】官能基がカルボキシル基又は酸無水物基であるグラフト共重合物（A）をベースコート用樹脂組成物とした場合、上塗りに用いる塗料は2液硬化型ウレタン系塗料が適している。

【0027】官能基がカルボキシル基又は酸無水物基であるグラフト共重合物（A）と官能基が水酸基であるグラフト共重合物（B）の混合物をベースコート用樹脂組成物とした場合、2液硬化型ウレタン系塗料で使用する硬化剤のイソシアネートとグラフト共重合物（B）中の水酸基が化学結合し、より強固な層間付着性が得られるという特徴が生ずる。この際の（A）／（B）の混合比率は重量比で10／90～90／10の範囲であれば上記した効果が得られる。

【0028】官能基がカルボキシル基又は酸無水物基であるグラフト共重合物（A）と官能基が水酸基であるグラフト共重合物（B）及び官能基がグリシジル基であるグラフト共重合物（C）の混合物をベースコート用樹脂組成物とした場合、上記した上塗り塗料に加え、メラミン系の1液硬化型塗料との付着性も良好になる。これはメラミンとグリシジル基が化学結合し、より強固な層間付着得られるためである。この際の（A）／（B）／（C）の混合比率は重量比で10～80／10～80／10～80の範囲であれば上記した効果が得られる。

【0029】グラフト共重合に用いられるラジカル重合開始剤は、非晶性ポリオレフィンとラジカル重合性不飽和物との反応を促進するものであれば何れでも良いが、特に有機過酸化化合物系化合物が好ましい。有機過酸化化合物系化合物としては、例えば、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジラウリルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド、1，1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-3，5，5-トリメチルシクロヘキサン、1，1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-シクロヘキサン、シクロヘキサノンパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシ-3，5，5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、クミルパーオキシオクトエート等が挙げられる。また、その他

アゾ化合物、例えば、2,2'-アゾビスブチロニトリル、ジメチルアゾイソブチロニトリル等も使用できる。

【0030】本発明のベースコート樹脂組成物は、そのまま1液でコーティングして用いても良いが、イソシアネート化合物を添加して2液硬化型の樹脂としても使用できる。イソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の有機ジイソシアネート類が使用できるが、これらの有機ジイソシアネート類を、ビュレット体、イソシアヌレート体、トリメチロールプロパンアダクト体等のイソシアネート誘導体に変性して用いるのが好ましい。

【0031】さらに、顔料、溶剤、その他の添加剤を加え混練して塗料として用いることも出来る。また、該組成物はそれだけでバランスのとれた塗膜物性を示すが、必要であれば、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリルポリオール、ポリエステル樹脂、ポリエステルポリオール、ポリエーテル樹脂、ポリエーテルポリオール、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、塩素化ポリオレフィン等を更に添加して用いても差し支えない。

【0032】

【作用】本発明の特徴とするところは、トップコートとの層間付着性に優れ、耐候性の良好なベースコート樹脂溶液を得ることにある。即ち、非晶性ポリオレフィンに、ラジカル重合性不飽和物と官能基を有するラジカル重合性不飽和物の混合物をグラフト共重合することにより、トップコートとの層間付着性に優れ、耐候性の良好なベースコート樹脂溶液が得られる。

【0033】本来、非晶性ポリオレフィンは無極性であるが、ラジカル重合性不飽和物と官能基を有するラジカル重合性不飽和物の混合物をグラフト共重合反応により導入する事により、樹脂自体の極性が高くなり、トップコートとの層間付着性の良好なベースコート用樹脂が得られたものと考えられる。また、塩素を含有していないため紫外線や熱による脱塩酸が生じない。このため塗膜の劣化が起こらない事から耐候性に優れた塗膜物性を示すベースコート樹脂が得られたものと考えられる。

【0034】

【実施例】次に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0035】〔製造例-1〕攪拌機、冷却管、温度計および滴下ロートを取り付けた4つ口フラスコ中で、非晶性ポリプロピレン（極限粘度 $[\eta]$ 0.5 dl/g）500gをキシレン500gに加熱溶解した後、系の温度を110℃に保った。次に α -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート40gを添加した後、無水マレイン酸70g、シクロヘキシルメタクリレート430gから成るラジカル重合性不飽和物にキシレン167gを混合した溶液を3時間かけて滴下させ、更に7時間に亘ってグラフト共重合反応を行い、固形分濃度をトルエンで30

重量%になるよう調整したベースコート用樹脂溶液（A-1）を得た。

【0036】〔製造例-2〕製造例1の無水マレイン酸を2-ヒドロキシエチルアクリレートに替える以外は製造例1と全く同様な方法でベースコート用樹脂溶液（A-2）を得た。

【0037】〔製造例-3〕製造例1の無水マレイン酸をグリシジルメタクリレートに替える以外は製造例1と全く同様な方法でベースコート用樹脂溶液（A-3）を得た。

【0038】〔製造例-4〕製造例1と同様な4つ口フラスコ中で、プロピレン- α -オレフィン共重合体（プロピレン成分85モル%、エチレン成分15モル%、極限粘度 $[\eta]$ 0.44 dl/g）600gをキシレン600gに加熱溶解した後、系の温度を110℃に保った。次に α -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート40gを添加した後、無水マレイン酸100g、メチルメタクリレート200g、 n -ブチルメタクリレート100gから成るラジカル重合性不飽和物にキシレン95gを混合した溶液を3時間かけて滴下させ、更に7時間に亘ってグラフト共重合反応を行い、固形分濃度をトルエンで30重量%になるよう調整したベースコート用樹脂溶液（B-1）を得た。

【0039】〔製造例-5〕製造例4の無水マレイン酸100gを2-ヒドロキシエチルアクリレート70g、メチルメタクリレートの添加量を230gに替える以外は製造例4と全く同様な方法でベースコート用樹脂溶液（B-2）を得た。

【0040】〔製造例-6〕製造例4の無水マレイン酸をグリシジルメタクリレートに替える以外は製造例4と全く同様な方法でベースコート用樹脂溶液（B-3）を得た。

【0041】〔製造例-7〕製造例1と同様な4つ口フラスコ中で、プロピレン-ブテン-エチレン三元共重合体（プロピレン成分66モル%、ブテン成分23モル%、エチレン成分11モル%、極限粘度 $[\eta]$ 0.78 dl/g）300gをキシレン300gに加熱溶解した後、系の温度を110℃に保った。次に α -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート40gを添加した後、無水マレイン酸100g、 α -ブチルメタクリレート300g、2-エチルヘキシルメタクリレート200g、スチレン100gから成るラジカル重合性不飽和物にキシレン367gを混合した溶液を3時間かけて滴下させ、更に7時間に亘ってグラフト共重合反応を行い、固形分濃度をトルエンで30重量%になるよう調整したベースコート用樹脂溶液（C-1）を得た。

【0042】〔製造例-8〕製造例7の無水マレイン酸を2-ヒドロキシアクリレートに替える以外は製造例4と全く同様な方法でベースコート用樹脂溶液（C-2）を得た。

【0043】〔製造例-9〕製造例4の無水マレイン酸をグリシジルメタクリレートに替える以外は製造例4と全く同様な方法でベースコート用樹脂溶液（C-3）を得た。製造例で得たベースコート用樹脂溶液の内容を表1に示した。又、製造例中の極限粘度 $[\eta]$ はデカリン中135℃で測定した値である。

【0044】〔実施例1-9〕表2に示したベースコート処方に基づき、ベースコート用樹脂溶液とアルミペーストを混合し、No.4フォードカップで13~15秒/20℃になるようキシレンで粘度調整を行い、ポリプロピレン板にスプレー塗装した。約10分間室温で乾燥した後、トップコート塗料として、アクリルポリオールタイプの2液硬化型ウレタンクリアー塗料とポリエステルポリオールタイプの2液硬化型ウレタンクリアー塗料をそれぞれスプレー塗装した。室温で15分間乾燥した後、80℃で30分間強制乾燥し、1週間室内に静置した後塗膜の試験を行った。また、トップコート塗料に1液硬化型メラミンクリアー塗料を塗装する場合は、強制乾燥を120℃で30分間行い、1週間室内に静置した後塗膜の試験を行った。結果を表3に示した。

【0045】〔比較例-1〕製造例1と同様な4つ□フラスコ中で、非晶性ポリプロピレン（極限粘度 $[\eta]$ 0.5dl/g）300gをトルエン700gに加熱溶解した後、系の温度を115℃に保って攪拌しながら無水マレイン酸13gとジ-*t*-ブチルパーオキシド12gをそれぞれ2時間かけて滴下させ、その後3時間反応を行った。反応後室温まで冷却した反応物を20Lのアセトン中に投入して精製し、グラフト量2.1重量%の無水マレイン酸グラフト共重合体を得た。次にこの共重合体100g及び3-メチル-1,5ペンタンジオールとアジピン酸を縮重合して得られた、水酸基価114KOHmg/g、平均分子量1030のポリエステルポリオール20gをトルエン233g溶解させた後、濃硫酸0.07gを添加し110℃で2時間エステル化反応を行った。次に-*t*-ブチルパーオキシドイソプロピルカーボネート8.3gを添加し、シクロヘキシルアクリレート80g及び2-ヒドロキシエチルアクリレート20gからなるラジカル重合性不飽和物とトルエン97gを混合した溶液を3時間かけて滴下させ、更に7時間にわたって重合反応を行い、固

形分濃度をトルエンで30重量%になるよう調整したベースコート用樹脂溶液（D-1）を得た。表2に示したベースコート処方に基づき、実施例と同様な塗装を行い塗膜の試験を行った。結果を表2に示した。

【0046】〔比較例-2〕比較例1で得た無水マレイン酸グラフト共重合体100gをトルエン200gに溶解させた後、濃硫酸0.07g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート8.3gを添加し、100℃で2時間かけてエステル化反応を行った。次に温度を85℃まで冷却し、水添率63%のポリブタジエン（数平均分子量3000）100gを投入した後、メチルメタクリレート45g及びイソブチルメタクリレート5gからなるラジカル重合性不飽和物と10gのトルエンに4.5gのベンゾイルパーオキシドを溶解させた溶液を3時間かけて滴下させ、更に8時間にわたって共重合反応を行い、固形分濃度をトルエンで30重量%になるよう調整したベースコート用樹脂溶液（D-2）を得た。表2に示したベースコート処方に基づき、実施例と同様な塗装を行い塗膜の試験を行った。結果を表2に示した。

【0047】〔比較例-3〕攪拌機、冷却管、温度計および滴下ロートを取り付けた4つ□フラスコ中で、非晶性ポリプロピレン（極限粘度 $[\eta]$ 0.5dl/g）300gを200℃に加熱溶解させた後、無水マレイン酸25gとラジカル発生剤としてジ-*t*-ブチルパーオキシド12gをそれぞれ2時間かけて滴下し、更に3時間反応を行い、グラフト量4.4重量%の無水マレイン酸グラフト共重合体を得た。次にこの共重合体をガラスライニングされた反応釜に投入し、5Lの四塩化炭素を加え、2kg/cm²の圧力下、紫外線を照射しながら塩素含有率が24重量%になるまでガス状の塩素を反応釜底部より吹き込んだ。反応終了後、溶媒である四塩化炭素をエバポレーターで留去し、トルエンで置換し無水マレイン酸で変性された塩素化ポリオレフィンの30重量%トルエン溶液（D-3）を得た。表2に示したベースコート処方に基づき、実施例と同様な塗装を行い塗膜の試験を行った。結果を表2に示した。

【0048】

〔表1〕

表1 製造例1～9で得たベースコート用 粉の内容

【重量部】

製造例組成物	1 (A-1)	2 (A-2)	3 (A-3)	4 (B-1)	5 (B-2)	6 (B-3)	7 (C-1)	8 (C-2)	9 (C-3)
非晶性ポリプロピレン	500	500	500	—	—	—	—	—	—
プロピレン- α -オレフィン共重合体	—	—	—	600	600	800	—	—	—
プロピレン-ブテン-エチレン三元共重合体	—	—	—	—	—	—	300	300	300
t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート	40	40	40	40	40	40	40	40	40
無水マレイン酸	70	—	—	100	—	—	100	—	—
2-ヒドロキシエチルアクリレート	—	70	—	—	70	—	—	100	—
グリシジルメタクリレート	—	—	70	—	—	100	—	—	100
シクロヘキシルメタクリレート	430	430	430	—	—	—	—	—	—
メチルメタクリレート	—	—	—	200	230	200	—	—	—
n-ブチルメタクリレート	—	—	—	100	100	100	—	—	—
t-ブチルメタクリレート	—	—	—	—	—	—	300	300	300
2-エチルヘキシルメタクリレート	—	—	—	—	—	—	200	200	200
スチレン	—	—	—	—	—	—	100	100	100

【0049】

* * 【表2】

表2 実施例1～9及び比較例1～3のベースコート処方

【重量部】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
(A-1)	150	75	50	—	—	—	—	—	—
(A-2)	—	75	50	—	—	—	—	—	—
(A-3)	—	—	50	—	—	—	—	—	—
(B-1)	—	—	—	150	75	50	—	—	—
(B-2)	—	—	—	—	75	50	—	—	—
(B-3)	—	—	—	—	—	50	—	—	—
(C-1)	—	—	—	—	—	—	150	75	50
(C-2)	—	—	—	—	—	—	—	75	50
(C-3)	—	—	—	—	—	—	—	—	50
アミナー	11	11	11	11	11	11	11	11	11

	比較例1	比較例2	比較例3
(D-1)	150	—	—
(D-2)	—	150	—
(D-3)	—	—	150
アミナー	11	11	11

【0050】

【表3】

表3 塗膜の試験結果

2液硬化型 ウレタン (77985710-1)		実 施 例									比 較 例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3
促進 性	0時間	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎
	200時間	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○
	500時間	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	△
	1000時間	○	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	△	△	×
耐 候 性	0時間	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	200時間	0.7	0.9	0.3	1.3	1.1	1.5	0.5	0.7	1.1	1.2	0.9	11.3
	500時間	1.3	2.3	1.3	1.9	1.9	1.7	1.1	1.5	1.3	2.2	1.9	22.3
	1000時間	2.2	3.1	2.3	2.6	2.4	2.3	1.9	2.3	3.1	2.7	2.5	50.3
耐温水性		○	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	△	△	○
耐湿性		○	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	△	△	○
耐ガソリン性		◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	○	○	○	△

2液硬化型 ウレタン (871578 5710-1)		実 施 例									比 較 例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3
促進 性	0時間	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎
	200時間	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	△
	500時間	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	△
	1000時間	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	×
耐 候 性	0時間	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	200時間	0.9	0.7	0.3	1.5	1.0	0.9	0.8	0.8	0.3	1.9	1.7	14.2
	500時間	1.5	1.9	1.0	2.2	2.3	1.9	1.7	1.8	1.9	2.4	2.5	28.7
	1000時間	2.3	2.1	2.2	3.5	2.6	2.5	2.0	1.9	2.1	3.2	3.3	54.6
耐温水性		○	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	△	△	○
耐湿性		○	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	△	△	○
耐ガソリン性		◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	○	○	○	△

1液硬化型 メラミン		実 施 例									比 較 例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3
促進 性	0時間	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	○
	200時間	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	×	△
	500時間	○	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	×	×	×
	1000時間	○	○	◎	○	○	◎	○	○	◎	×	×	×
耐 候 性	0時間	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	200時間	1.3	0.7	0.3	0.2	0.5	1.0	1.0	0.7	0.5	0.7	1.0	15.2
	500時間	1.9	1.1	1.1	1.9	1.5	1.2	1.7	1.3	1.5	1.5	1.5	27.3
	1000時間	2.0	2.1	2.2	2.2	2.0	1.5	2.0	1.8	1.7	2.0	3.1	57.2
耐温水性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○
耐湿性		○	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	△	△	△
耐ガソリン性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○

表中の判定基準

◎良好 ○ほぼ良好 △やや不良 ×不良

【0051】＜塗膜試験方法＞

・付着性

塗面上に1mm間隔で素地に達する100個の碁盤目を作り、その上にセロファン粘着テープを密着させて180°方向にひきはがし、塗膜の残存する程度で判定した。

・促進耐候性

促進耐候性試験はカーボンアーク式のサンシャインウエザーメーターを使用し、付着性と黄変度の変化で判断した。

・耐温水性

40℃の温水に塗装板を240時間浸漬し、塗膜の状態を調べた。

・耐湿性

50℃相対湿度98%の雰囲気中240時間放置し、塗膜の状態を調べた。

・耐ガソリン性

塗面上に素地に達するスクラッチ(×)を入れ、日石レギュラーガソリンに2時間浸漬し、塗膜の状態を調べた。

【0052】

【発明の効果】実施例1～9より、官能基がカルボキシル基又は酸無水物基であるグラフト共重合体(A)をベースコートとした場合より(A)と官能基が水酸基であるグラフト共重合体(B)の混合物をベースコートとした場合の方が、上塗り塗料の選択性が広がっている。又、(A)と(B)と官能基がグリシジル基であるグラフト共重合体(C)の混合物をベースコートとした場合の方が更に上塗り塗料の選択性が広がっている。しかしながら、何れの系も性能的にはベースコートとして使用できる範囲のものである。

【0053】一方、比較例1及び2は本発明者等が、特開平5-320277号、及び特開平5-194927号で既に提案した組成物であるが、特に1液硬化型メラミン塗料との層間付着性が悪い。又、比較例3は非晶性

ポリプロピレンに無水マレイン酸をグラフト共重合した後塩素化したものであるが、塩素を含有しているため紫外線による塗膜の黄変が著しく、上塗り塗料との層間付*

*着性も劣るものである。以上のことより、本発明のベースコート用樹脂組成物が有用であることが分かる。

フロントページの続き

(72)発明者 浦田 啓司
山口県岩国市飯田町 2-8-1 日本製紙
株式会社化成品開発研究所内

Fターム(参考) 4J002 BB211 BN031 BN051 GH00
GJ00 HA05
4J038 CB001 CB091 CP021 CP031
MA14 PC08